

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012676933

WPI Acc No: 1999-483040/ 199941.

XRAM Acc No: C99-142330

XRPX Acc No: N99-360070

Polymeric toner production, used for developing electrostatic charge image - by suspension polymerizing water-dispersed monomer composition in presence of oil-soluble polymerization initiator, adding reducing agent for redox initiator, etc.

Patent Assignee: JAPANESE GEON CO LTD (JAPG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11202553	A	19990730	JP 9813190	A	19980108	199941 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9813190 A 19980108

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11202553	A	20	G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 11202553 A

The process comprises: (a) suspending a polymeric monomer composition containing at least a colouring agent, a polymeric monomer, and a parting agent in a water-based dispersion medium containing a dispersion stabilizer, forming droplets; (b) suspension polymerizing the droplets in the presence of an oil-soluble polymerization initiator to obtain a polymerization invert ratio of 30-97%; (c) adding a reducing agent for a redox initiator in the water-based dispersion medium while the polymerization invert ratio 30-97%; and (d) continuously suspension polymerizing the droplets to develop coloured polymer particles.

USE - The method produces the polymeric toner suitably used in developing an electrostatic charge image formed by the electrophotographic method, or the electrostatic recording method.

ADVANTAGE - The polymeric toner has low fixing temp. and uniform melting, and superior shelf life. The use of the polymeric toner allows high-speed copying and printing, full colour, and energy saving. Printing and fixing the polymeric toner on an overhead projector sheet exerts superior permeability. The polymeric toner forms a high image quality image having no fogging, or no decrease in printing density.

Dwg.0/1

Title Terms: POLYMERISE; TONER; PRODUCE; DEVELOP; ELECTROSTATIC; CHARGE; IMAGE; SUSPENSION; WATER; DISPERSE; MONOMER; COMPOSITION; PRESENCE; OIL; SOLUBLE; INITIATE; ADD; REDUCE; AGENT; REDOX; INITIATE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A03; A08-S06; A10-B05; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-202553

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 8 4

9/09

3 6 1

9/08

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平10-13190

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月8日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 小川 徳大

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 高崎 貴裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 重合トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い定着温度と均一溶解性を有し、保存性（耐ブロッキング性）と流動性に優れ、さらには、カブリの発生、印字濃度の低下などが生じにくい重合トナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 (1) 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とする工程、(2) 該重合性単量体組成物を油性重合開始剤の存在下に重合転化率が30～95%の範囲内になるまで懸濁重合する工程、及び(3) 重合転化率が前記範囲内にあるときに、水系分散媒体中にレドックス開始剤用還元剤を添加して、さらに懸濁重合を継続し、着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法、及びさらに、(4) 該着色重合体粒子(a)の存在下に、シェル用重合性単量体を懸濁重合して、その表面にシェルとなる重合体層を形成した着色重合体粒子(b)を生成させる工程を含むコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とする工程、(2) 該重合性単量体組成物を油性重合開始剤の存在下に重合転化率が30～97%の範囲内になるまで懸濁重合する工程、及び(3) 重合転化率が前記範囲内にあるときに、水系分散媒体中にレドックス開始剤用還元剤を添加して、さらに懸濁重合を継続し、着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法。

【請求項2】 前記工程(1)において、重合性単量体組成物中に、マクロモノマーを含有させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 (1) 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とする工程、(2) 該重合性単量体組成物を油性重合開始剤の存在下に重合転化率が30～97%の範囲内になるまで懸濁重合する工程、(3) 重合転化率が前記範囲内にあるときに、水系分散媒体中にレドックス開始剤用還元剤を添加して、さらに懸濁重合を継続し、着色重合体粒子(a)を生成させる工程、及び(4) 該着色重合体粒子(a)の存在下に、該着色重合体粒子(a)を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合して、該着色重合体粒子(a)をコア粒子とし、その表面にシェルとなる重合体層を形成した着色重合体粒子(b)を生成させる工程を含むコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。

【請求項4】 前記工程(1)において、重合性単量体組成物中に、マクロモノマーを含有させる請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合トナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電荷像現像用トナーとして好適な重合トナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法や静電記録法において、静電荷像(静電潜像)を可視化する現像剤としては、トナーとキャリア粒子とからなる二成分現像剤と、実質的にトナーのみからなり、キャリア粒子を使用しない一成分現像剤とがある。一成分現像剤には、磁性粉を含有する磁性一成分現像剤と、磁性粉を含有しない非磁性一成分現像剤とがある。非磁性一成分現像剤では、トナーの流動性を高めるために、コロイダルシリカなどの流動化剤を独立して添加(外添)することが多い。トナーとしては、一般に、結着樹脂中にカーボンブラック等の着色剤や帯電制御剤、その他の添加剤を分散させ、粒状化した

着色粒子が使用されている。

【0003】トナーの製造方法には、大別すると、粉碎法と重合法とがある。粉碎法では、合成樹脂と着色剤と必要に応じてその他の添加剤とを熔融混合した後、粉碎し、次いで、所望の粒径の粒子が得られるように分級してトナーを得ている。重合法では、重合性単量体に、着色剤、重合開始剤、必要に応じて架橋剤、帯電制御剤などの各種添加剤を均一に溶解ないしは分散せしめた重合性単量体組成物を調製し、次いで、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に攪拌機を用いて分散して、重合性単量体組成物の微細な液滴粒子を形成させ、しかる後、昇温して懸濁重合することにより、所望の粒径を有するトナー(重合トナー)を得ている。

【0004】いずれの現像剤においても、実質上、トナーにより静電潜像を現像している。一般に、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置においては、均一に帯電させた感光体上に像露光を行って静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーを付着させてトナー像(可視像)とし、このトナー像を転写紙などの転写材上に転写し、次いで、未定着のトナー像を加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により、転写材上に定着させている。定着工程では、多くの場合、加熱ロール(定着ロール)と加圧ロールとの間に、トナー像を転写した転写材を通し、トナーを加熱圧着して、転写材上に融着させている。

【0005】電子写真複写機等の画像形成装置によって形成される画像には、年々、精細さの向上が求められている。従来、画像形成装置に用いられるトナーとしては、粉碎法によって得られたトナーが主流であった。粉碎法によると、粒径分布の広い着色粒子が形成されやすいので、満足できる現像特性を得るには、粉碎品を分級してある程度狭い粒径分布に調整する必要がある。しかし、分級は、それ自体が煩雑で、しかも歩留が悪く、トナーの収率が大幅に低下する。また、粉碎法においては、着色剤、帯電制御剤等の添加剤を結着樹脂中に均一に分散することが困難である。これらの添加剤の分散状態が悪いと、トナーの流動性、摩擦帯電性、耐久性、現像特性などに悪影響を及ぼし、さらには、カブリの増大、画像濃度の低下の原因になる。

【0006】そこで、近年、粒径制御が容易で、分級などの煩雑な製造工程を経る必要のない重合トナーが注目されるようになってきている。懸濁重合法によれば、粉碎や分級を行うことなく、所望の粒径と粒径分布を有する重合トナーを高収率で得ることができる。懸濁重合法では、着色剤、帯電制御剤等の添加剤を、低粘度の液体である重合性単量体に添加し、分散するため、これらの添加剤を樹脂中に分散させる粉碎法に比べて、分散性が良好となる。また、懸濁重合法によれば、シャープな粒径分布と良好な電気特性を有する着色重合体粒子を得ることができるため、画像特性に優れた重合トナーを経済

的に製造することが可能である。しかしながら、従来の重合トナーは、近年の複写の高速化やフルカラー化、さらには省エネルギー化などの要求に充分に対応できないという問題があった。

【0007】近年、電子写真方式の複写機、プリンター等においては、消費電力の低減化とともに、複写や印刷の高速化が要求されている。電子写真方式の中で、特にエネルギーを消費する工程は、感光体から転写紙などの転写材上にトナーを転写した後の定着工程である。定着工程では、トナーを加熱溶融して転写材上に定着させるために、通常、150℃以上の温度に加熱した加熱ロールが使用されており、そのエネルギー源として電力が使用されている。この加熱ロール温度を下げることで、省エネルギーの観点より求められている。加熱ロール温度を下げるには、トナーを従来よりも低温で定着可能なものとする必要がある。すなわち、トナー自体の定着温度を下げる必要がある。従来よりも低温での定着が可能なトナーを使用すると、加熱ロール温度を下げることで、定着時間の短縮が可能となり、複写や高速の高速化にも対応することができる。

【0008】トナーの設計において、省エネルギーや複写の高速化などの画像形成装置からの要求に応えるには、トナーを構成する結着樹脂のガラス転移温度を低下させればよい。しかしながら、ガラス転移温度が低い結着樹脂によりトナーを構成すると、保存中や輸送中、あるいは画像形成装置のトナーボックス中などで、トナー同士がブロッキングを起こして、凝集体となりやすく、いわゆる保存性の悪いトナーとなってしまう。

【0009】一方、電子写真方式により、カラー複写やカラー印刷が鮮明にできることが要求されている。例えば、複写のフルカラー化では、定着工程において、トナーを単に溶融軟化させて転写材上に融着させるだけでは不十分であり、各色のトナーを均一に溶融混合して混色することが必要である。すなわち、複写のフルカラー化では、通常、3ないし4色のカラートナーにより現像し、転写材上に一遍に、あるいは3ないし4回分けて転写し、その後定着をしている。したがって、単色画像に比べて定着するトナーの層厚が厚くなり、また、重なる複数の色相のカラートナーを均一に溶融して混色することが要求される。そのためには、トナーの定着温度付近での溶融粘度を、従来のもものと比べて低く設計する必要がある。トナーの溶融粘度を低くする手法としては、従来のトナー用結着樹脂に比べて、結着樹脂の分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げるなどの手法がある。しかしながら、いずれの手法を採った場合でも、トナーがブロッキングを起こしやすく、保存性の悪いトナーとなってしまう。

【0010】従来、定着性に優れた重合トナーを得る方法として、例えば、特開平3-136065号公報に

は、着色剤及び帯電制御剤を含む重合性単量体を、マクロモノマーの存在下に懸濁重合する方法が提案されている。マクロモノマーは、分子鎖末端に重合可能な官能基、例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基を有する比較的長い線状分子である。この方法によれば、マクロモノマーが生成重合体の分子鎖中に単量体単位として組み込まれるので、該分子鎖中にマクロモノマーの長い線状分子に起因する多数の分枝が生じる。生成重合体は、その分枝の絡み合い、いわゆる物理的架橋により、見かけ上、高分子量の重合体になるので、重合トナーの耐オフセット性が改善される。一方、マクロモノマー成分による物理的架橋は、ジビニルベンゼンなどの架橋性モノマーを用いた化学的架橋とは異なり、緩い架橋構造であるから、加熱によって架橋構造がくずれやすい。したがって、この重合トナーは、加熱ロールを用いた定着時には容易に溶融するため、定着性に優れている。しかし、この重合トナーは、保存中にトナー同士の凝集が生じやすく、保存性については満足できるものでなかった。

【0011】このように、トナーの定着温度の低下や均一溶解性を向上させるための従来の手法では、得られるトナーの定着性は改善されるものの、保存性が低下するという、逆相関関係が生じてしまう。この逆相関関係を解決する手法として、ガラス転移温度の低い結着樹脂で構成したトナーを、ガラス転移温度の高いポリマーで被覆して、耐ブロッキング性を向上させることにより保存性の問題を解決する、いわゆるカプセル型トナーが提案されている。また、重合トナー中にワックスを内包化する方法も、耐ブロッキング性と低温定着性を両立させる上で有効であるとして提案されている。

【0012】カプセル型トナーの製造方法として、例えば、特開昭60-173552号公報には、ジェットミル装置を用いて、微小粒径を有する球状の核体粒子表面に、着色剤または磁性粒子または導電剤と結着樹脂とからなる被覆層を形成する方法が提案されている。核体粒子としては、アクリル酸エステル樹脂やスチレン系樹脂などの熱可塑性プラスチック透明樹脂が用いられている。該公報には、この方法によれば、流動性に優れ、機能性が向上した多層構成のトナーが得られると報告されている。しかし、この方法では、ガラス転移温度が低い核体粒子を使用すると、核体粒子自体が凝集を起こしやすい。また、この方法では、核体粒子に付着させる結着樹脂の膜厚が大きくなりやすい。したがって、この方法では、保存性を保持しつつ、定着性と均一溶解性を向上させたトナーを得ることが困難である。

【0013】特開平2-259657号公報には、有機溶媒中にカプセル化用重合体、帯電制御剤及び離型剤を溶解させた溶液中に、懸濁重合により調製した架橋トナー粒子を添加した後、貧溶媒を添加して、架橋トナー粒子の表面に、帯電制御剤と離型剤を含むカプセル化用重

合体の被覆を形成する電子写真用トナーの製造方法が提案されている。しかし、この方法では、貧溶媒の滴下によりカプセル化用重合体の溶解度を減少させて、架橋トナー粒子の表面に析出させているため、真球粒子を得ることが困難である。この方法では、架橋トナー粒子の表面に形成されるカプセル壁は、厚さが一様でなく、しかも比較的厚いものとなる。その結果、現像性及び定着性の改善効果が充分ではない。

【0014】特開昭57-45558号公報には、重合によって形成された核体粒子を1~40重量%のラテックス水溶液中に混合分散し、次いで、水溶性無機塩を加え、核体粒子表面に、乳化重合により得られた微小粒子による被覆層を形成する静電荷像現像用トナーの製造方法が提案されている。しかし、この方法では、微小粒子上に残存する界面活性剤や無機塩の影響により、トナーの帯電特性の環境依存性が大きく、特に高温高湿の条件下で帯電が低下するという欠点があった。

【0015】特開昭61-118758号公報には、ビニル系単量体と重合開始剤と着色剤とを含有する組成物を懸濁重合して芯粒子を得、この芯粒子の存在下に、芯粒子に含まれる樹脂と同等以上の親水性を有し、かつ、該樹脂のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるビニル系単量体を重合して、殻を形成させるトナーの製造方法が開示されている。該公報には、溶融したトナーの一部が定着ロールの表面に付着するのを防ぐために、芯粒子に、低分子量ポリエチレン、カルナウバワックス、シリコンオイル等の離型剤を添加してもよいことが示されている。しかしながら、この方法では、芯粒子に殻を形成するためのビニル系単量体を吸着させて成長させるので、芯粒子の内部にまで吸収された該ビニル系単量体が重合して、明確なコア・シェル構造を生じ難い場合が多い。したがって、この方法では、保存性が十分に改善されたトナーを得ることが難しい。さらに、この方法では、コア・シェル型構造を明確にして保存性を改善するためには、殻の厚みを大きくしなければならなかった。

【0016】特開昭59-62870号公報には、単量体と着色剤と重合開始剤を含有するトナー材料を懸濁重合して形成した重合体粒子に、該重合体粒子のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得る単量体系を吸着させて成長せしめる重合方法を用いたトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この方法は、重合体粒子中に離型剤のワックスを含有させると、ワックスがブリードするために、カプセル化しても、保存性が悪くなるという欠点があり、しかも定着温度を十分に下げることができない。特開昭57-41648号公報には、芯物質と該芯物質を覆う外殻とを有するマクロカプセルトナーにおいて、芯物質に、炭素数26~50のワックスを含有させたトナーが提案されている。しかしながら、この方法では、低融点のワ

ックスが芯物質表面にブリードしてきて、外殻を形成しても保存性が悪くなるという欠点があった。

【0017】特開平7-128908号公報には、重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有する単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合し直接的に得られる重合トナーの製造方法において、該離型剤を重合性単量体100重量部に対して10~40重量部含有させ、重合工程終了後にトナー表面の離型剤を除去する工程を含むトナーの製造方法が開示されている。この方法では、トナー表面の離型剤を除去するため、現像スリーブ、感光ドラム、転写ドラム等への離型剤（ワックス）の付着による汚染を低減することができる。しかし、この方法では、トナーの保存性、定着温度などを十分に改善することができず、カブリの発生、印字濃度の低下などが生じやすい。このように、重合法によるトナーは、低融点のワックスの内包化により、耐ブロッキング性と低温定着性という相反する性能を両立させることができると言われているが、実際には、重合トナー表面にワックスが析出ないしはブリードするため、これらの性能の両立には限界があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低い定着温度と均一溶解性を有し、保存性（耐ブロッキング性）と流動性に優れ、さらには、カブリの発生、印字濃度の低下などが生じにくい重合トナーの製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、複写や印刷の高速化、フルカラー化、省エネルギー化に対応することができる重合トナーの製造方法を提供することにある。本発明者は、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を行った結果、着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合して重合トナーを製造する方法において、先ず、油性重合開始剤の存在下に懸濁重合を行い（前段重合工程）、次いで、レドックス開始剤用還元剤を反応系に加えて、さらに重合反応を継続する（後段重合工程）ことにより、流動性を損なうことなく保存性（耐ブロッキング性）を改善し、かつ、定着温度を低下させることができ、さらには、画質の環境依存性が小さく、耐久性にも優れた重合トナーの得られることを見いだした。

【0019】この重合トナーをガラス転移温度の高い重合体層（シェル）で被覆してカプセル化することにより、これら諸特性のさらなる改善を図ることができる。また、本発明の製造方法において、重合性単量体と共にマクロモノマーを使用することによっても、諸特性の改善を図ることができる。さらに、離型剤として、ペンタエリスリトールテトラミリスレートなどの多官能エステル化合物を用いると、これらの諸特性をさらに改善することができる。これらの方法の組み合わせも有効である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、以下のような各発明が提供される。

1. (1) 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とする工程、

(2) 該重合性単量体組成物を油性重合開始剤の存在下に重合転化率が30～97%の範囲内になるまで懸濁重合する工程、及び(3) 重合転化率が前記範囲内にあるときに、水系分散媒体中にレドックス開始剤用還元剤を添加して、さらに懸濁重合を継続し、着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法。

【0021】2. (1) 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とする工程、(2) 該重合性単量体組成物を油性重合開始剤の存在下に重合転化率が30～97%の範囲内になるまで懸濁重合する工程、(3) 重合転化率が前記範囲内にあるときに、水系分散媒体中にレドックス開始剤用還元剤を添加して、さらに懸濁重合を継続し、着色重合体粒子(a)を生成させる工程、及び(4) 該着色重合体粒子(a)の存在下に、該着色重合体粒子(a)を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合して、該着色重合体粒子(a)をコア粒子とし、その表面にシェルとなる重合体層を形成した着色重合体粒子(b)を生成させる工程を含むコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】(重合トナーの製造方法)本発明の重合トナーは、懸濁重合法により製造される。一般に、懸濁重合法では、分散安定剤を含む水系分散媒体中に、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を加えて、懸濁させ、次いで、重合開始剤の存在下に懸濁重合を行うことにより、着色重合体粒子(重合トナー)を生成させる。本願の第一発明では、(1) 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とする工程、(2) 該重合性単量体組成物を油性重合開始剤の存在下に重合転化率が30～97%の範囲内になるまで懸濁重合する工程、及び(3) 重合転化率が前記範囲内にあるときに、水系分散媒体中にレドックス開始剤用還元剤を添加して、さらに懸濁重合を継続し、着色重合体粒子を生成させる工程により重合トナーを製造する。

【0023】本願の第二発明では、第一発明で得られる着色重合体粒子(a)の存在下に、該着色重合体粒子

(a)を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合して、該着色重合体粒子(a)

をコア粒子とし、その表面にシェルとなる重合体層を形成した着色重合体粒子(b)を生成させる工程により、コア・シェル型構造の重合トナー(カプセル型の重合トナー)を製造する。

【0024】先ず、本願の第一発明について詳述する。本発明で使用する重合性単量体組成物は、着色剤、重合性単量体、及び離型剤を必須成分として含有するものである。重合性単量体としては、通常、ビニル系単量体が使用される。重合性成分としては、この他に、架橋性モノマーやマクロモノマーを含有させることが好ましい。着色剤と離型剤以外に、必要に応じて、例えば、帯電制御剤、滑剤、分散助剤等の添加剤、分子量調整剤などを加えることができる。また、重合性単量体組成物には、その調製段階から油性重合開始剤を含有させてもよいが、早期のゲル化を防止する上で、水系分散媒体中に重合性単量体組成物を懸濁させて液滴とした後、油性重合開始剤を該水系分散媒体に加えることが好ましい。

【0025】重合性単量体組成物は、各成分をビーズミル等の混合分散機で混合して調製する。分散安定剤を含有する水系分散媒体を予め調製しておき、その中に、重合性単量体組成物を投入して、攪拌し、液滴を形成する。この段階では、液滴の粒径が安定して均一な大きさになるまで攪拌することが好ましい。そこに、油性重合開始剤を添加し、さらに液滴を微細化して、重合後に、所望の粒径の重合トナーが得られるように微小な液滴を造粒する。この造粒工程で、油性重合開始剤は、重合性単量体組成物の液滴中に吸収される。重合性単量体組成物の液滴を微細化するには、通常、高剪断力を有する混合装置を用いて分散させる。好ましい造粒方法としては、例えば、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ、小孔または歯を有する固定子との間に、懸濁液を流通させて造粒する方法がある。

【0026】水系分散媒体中での重合性単量体組成物の分散状態は、その液滴の体積平均粒径が、通常0.1～20 μ m、好ましくは0.5～10 μ mとなるような状態である。液滴が大きすぎると、生成する重合トナーの粒径が大きくなりすぎて、画像の解像度が低下する。重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径/数平均粒径は、通常1.0～3.0、好ましくは1.0～2.0である。該液滴の粒径分布が広すぎると、定着温度にばらつきが生じ、カブリやフィルミング(例えば、感光体上でのトナーフィルムの形成現象)などの不具合が生じるようになる。該液滴は、その体積平均粒径 $\pm 1\mu$ mの範囲内に、通常50体積%以上、好ましくは60体積%以上存在する粒径分布を有することが好ましい。懸濁重合に際し、別の容器で、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で重合性単量体組成物の液滴を形成した後(すなわち、造粒工程の後)、得られた懸濁液を重合反応器に仕込み、重合することが、スケールや粗大粒子の生成を抑制する上で好ましい。

【0027】重合性単量体組成物の造粒工程の後、本発明では、前段重合工程として、油性重合開始剤の存在下に、重合性単量体組成物の懸濁重合を行う。前段重合工程では、重合性単量体の重合転化率が30～97%、好ましくは50～95%、より好ましくは60～90%になるまで重合を行う。前段重合工程で油性重合開始剤を使用するのは、油性重合開始剤が重合性単量体との相溶性に優れており、液滴の内部から重合反応を進行させることができるためである。この段階でレドックス開始剤用還元剤を添加すると、液滴の表面からも重合反応が進行して、皮膜が形成され、その結果、生成する重合体粒子の体積が収縮したり、形状が異形化して、所望の粒径と粒径分布を有する球状の重合トナーを得ることが困難となる。

【0028】また、この前段重合工程での重合転化率が高すぎると、生成する重合体粒子の表面に離型剤がブリードする。低融点の離型剤は、重合性単量体との親和性は良好であるものの、高融点の重合体との親和性は低い。したがって、懸濁重合により重合性単量体の重合体化が進むにつれて、離型剤が重合体粒子の表面にブリードするようになる。離型剤が重合体粒子の表面にブリードすると、得られる重合トナーの保存性（耐ブロッキング性）が低下し、かつ、画質が低下する。また、離型剤が大量にブリードしてしまうと、定着温度の低減効果も損なわれることがある。

【0029】後段重合工程では、前段重合工程での重合転化率が30～97%になったときに、反応系にレドックス開始剤用還元剤を添加して、重合反応を継続する。後段重合工程では、重合性単量体組成物の液滴の内部からの油性重合開始剤による重合反応がさらに進行するとともに、該液滴表面近傍では、油性重合開始剤とレドックス開始剤用還元剤との作用によるレドックス重合反応が進行する。該液滴表面近傍からレドックス重合反応が進行すると、液滴表面に重合体皮膜が形成され、それによって、離型剤のブリードが防止されるものと推定される。前段重合工程での重合転化率が高すぎると、重合途中で離型剤のブリードが進みすぎて、後段重合工程でレドックス重合反応により重合体皮膜を形成しても、離型剤のブリードを抑制することが難しくなる。前段重合工程での重合転化率が低すぎると、液滴表面での重合体皮膜の形成により、生成する重合体粒子の体積が収縮して、粒径及び粒径分布の制御が困難になることに加えて、重合体粒子が異形化して、重合トナーの流動性が損なわれる。

【0030】懸濁重合は、通常、5～120℃、好ましくは35～90℃の温度で行う。重合温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を用いる必要があるので、重合反応の管理が困難になる。逆に、重合温度が高すぎると、離型剤が重合体粒子の表面にブリードしやすくなるので、好ましくない。本発明の製造方法によれ

ば、表面に重合体皮膜が形成され、低融点の離型剤が内包化された重合トナーを得ることができるので、定着温度が低く、しかも保存性（耐ブロッキング性）及び流動性に優れた重合トナーを得ることができる。

【0031】定着温度は、ガラス転移温度が低い重合体を形成し得る重合性単量体を使用することによって、さらに低下させることができる。しかし、この場合、重合体皮膜も低融点の重合体から形成されることになるため、重合トナーの保存性が低下するおそれがある。この問題は、マクロモノマーを重合性単量体組成物中に含有させることによって解決することができる。一般に、マクロモノマーは、ガラス転移温度が高く、かつ、生成する共重合体に物理的架橋構造を導入することができる。また、親水性のマクロモノマーを使用すると、レドックス重合反応による重合体皮膜形成時に、マクロモノマーが該皮膜中に共重合成分として含有されやすくなる。したがって、本発明の製造方法において、マクロモノマーを使用することにより、定着特性を損なうことなく、重合トナーの保存性をさらに高めることができる。

【0032】重合トナーの保存性をより一層高める他の方法として、本願の第二発明によるコア・シェル型構造の重合トナーの製造が効果的である。すなわち、第二発明では、第一発明で得られる着色重合体粒子（a）をそのまま重合トナーとして使用するのではなく、その表面にガラス転移温度の高い重合体からなる層（シェル）を被覆して、耐ブロッキング性を高め、それによって保存性をさらに高めることができる。シェルを形成するには、前記着色重合体粒子（a）を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を使用する。着色重合体粒子（a）の存在下に、シェル用重合性単量体を懸濁重合すると、コア粒子となる着色重合体粒子（a）の表面にシェルが形成された着色重合体粒子（b）が得られる。該着色重合体粒子（b）は、コア・シェル型構造の重合トナーである。

【0033】本願の第二発明において、シェルを形成する工程は、第一発明の工程に続けて行うことができる。この場合、コア粒子の製造工程では、レドックス開始剤用還元剤を用いた後段重合工程で重合転化率が95%以上、好ましくは97%以上、より好ましくは99%以上となるまで重合反応を継続し、着色重合体粒子（a）を含有する水系分散媒体を得、そこに、シェル用重合性単量体を投入して、さらに重合反応を継続する。なお、コア粒子の製造工程において、油性重合開始剤を用いた前段重合工程で、重合転化率が既に95%以上になっているときは、レドックス開始剤用還元剤を用いた後段重合工程では、通常、0.5～15時間、好ましくは1～10時間の範囲内で重合反応を継続して、重合転化率をさらに高めた後、シェル用重合性単量体を投入して、さらに重合反応を継続する。コア粒子を形成する重合性単

量体の重合転化率が低すぎる段階でシェル用重合性単量体を加えて重合を継続すると、コア粒子の表面にレドックス重合反応による重合体皮膜の形成が充分に行われず、また、コア粒子形成用の重合性単量体とシェル用重合性単量体との共重合体が生成して、ガラス転移温度の高いシェルを形成することが困難になる。

【0034】着色重合体粒子(a)には、離型剤を内包した重合体皮膜が形成されているので、その上にガラス転移温度の高いシェルを形成することにより、耐ブロッキング性がさらに向上する。また、該重合体皮膜の存在により、シェルの厚みを薄くすることが可能なので、シェルの形成により、定着温度に悪影響を及ぼすことがない。なお、シェルの組成と形成法の詳細については、後述する。

【0035】(重合性単量体)本発明では、重合性単量体として、通常、ビニル系単量体を使用する。ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体を挙げることができる。

【0036】これらのビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらビニル系単量体のうち、スチレン系単量体、及びアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。特に、スチレンとアクリル酸ブチル(すなわち、n-ブチルアクリレート)、スチレンとアクリル酸2-エチルヘキシル(すなわち、2-エチルヘキシルアクリレート)など、スチレンとアクリル酸エステルとの組み合わせが、重合体粒子のガラス転移温度を所望の範囲に調製しやすく、かつ、良好な特性を有する重合トナーが得られやすいので、好ましい。なお、シェル用重合性単量体としては、コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度の重合体を形成し得るものを使用する。

【0037】(架橋性単量体)ビニル系単量体と共に、

架橋性単量体を用いると、耐ブロッキング性やオフセット防止などに効果的である。架橋性単量体としては、通常、2以上の重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物が用いられる。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常0.1~5重量部、好ましくは0.3~2重量部の割合で用いられる。架橋性単量体の使用量が多すぎると、重合トナーのトルエン不溶解分が多くなりすぎて、定着性が低下する傾向を示す。

【0038】(マクロモノマー)本発明においては、マクロモノマーを重合性単量体(ビニル系単量体)と共重合させることが、重合トナーの保存性と低温定着性とのバランスを向上させるために好ましい。マクロモノマーを共重合させるには、マクロモノマーを、着色剤や重合性単量体、離型剤などと共に、重合性単量体組成物中に含ませる。マクロモノマー(マクロマーともいう)は、分子鎖の末端に重合可能な官能基(例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基)を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さすぎるマクロモノマーを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する傾向を示す。数平均分子量が大きすぎるマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの溶解性が低下し、低温定着性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができるが、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。

【0039】本発明に用いるマクロモノマーは、重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度(T_g)を有するものが好適である。重合性単量体を重合して得られる重合体と、マクロモノマーとの間のT_gの高低は、相対的なものである。例えば、重合性単量体がT_g=70℃の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、T_gが70℃を超えるものであればよい。重合性単量体がT_g=50℃の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、例えば、T_g=60℃のものであってもよい。本発明で使用するマクロモノマーのT_gは、80℃以上であることが特に好ましい。マクロモノマーのT_g

は、通常の示差走査熱量計(DSC)等の測定機器で測定される値である。

【0040】マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独で、または2種以上を重合して得られる重合体；ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー；特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらのマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独で、またはこれらを組み合わせ重合して得られる重合体が、本発明に好適である。マクロモノマーを使用する場合、その使用量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.02～5重量部、より好ましくは0.03～1重量部である。マクロモノマーの使用量が少なすぎると、保存性の改善効果が小さく、マクロモノマーの使用量が多すぎると、低温定着性が低下するようになる。

【0041】(分子量調整剤)本発明においては、必要に応じて、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、 α -デシルメルカプタン、 n -デシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。分子量調整剤は、通常、重合開始前に重合性単量体組成物中に含ませて使用するが、場合によっては、重合途中に反応系に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0042】(離型剤)離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラステアレートやペンタエリスリトールテトラミリスレートなどの多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；パラフィンワックス類；などを挙げることができる。これらのなかでも、融点が60～100℃の範囲内

のものが好ましい。離型剤としては、通常ワックス類を使用することができるが、3官能以上の多価アルコールとカルボン酸とから形成された多官能エステル化合物が、より好ましい。

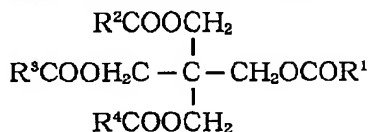
【0043】3官能以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、ペンタグリセロールなどの脂肪族アルコール；フロログルシトール、クエルシトール、イノシトールなどの脂環式アルコール；トリス(ヒドロキシメチル)ベンゼンなどの芳香族アルコール；D-エリトロース、L-アラビノース、D-マンノース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ラムノース、サッカロース、マルトース、ラクトース等の糖；エリトリット、D-トレイト、L-アラビット、アドニット、キシリットなどの糖アルコール；などを挙げることができる。これらの中でも、ペンタエリスリトールが好適である。

【0044】カルボン酸としては、例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、アラキジン酸、セロチン酸、メリキシン酸、エリカ酸、ブラジジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘニル酸、テトラロール酸、キシメニン酸などの脂肪族カルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸などの脂環式カルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、トリメリト酸、ヘミメリト酸などの芳香族カルボン酸；などを挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数が好ましくは10～30個、より好ましくは13～25個のカルボン酸が好適であり、該炭素原子数の脂肪族カルボン酸がより好ましい。脂肪族カルボン酸の中でも、ステアリン酸及びミリスチン酸が特に好ましい。多官能エステル化合物としては、式

(I)

【0045】

【化1】



(I)

(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基であり、アルキル基またはフェニル基の炭素原子数は、好ましくは10～30個、より好ましくは13～25個である。)で表される化合物が好ましい。

【0046】多官能エステル化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラステアレート〔式(I)〕

中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれもが CH_3 (CH_2)₁₆基である化合物〕、ペンタエリスリトールテトラミリスレート〔式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれもが CH_3 (CH_2)₁₂基である化合物〕、グリセロールトリアラキシン酸などを挙げることができる。多官能エステル化合物は、重合性単量体に容易に溶解するものが好ましい。多官能エステル化合物の中でも、特

に、ペンタエリスリトールテトラステアレート、及びペンタエリスリトールテトラミリスレートが好ましく、ペンタエリスリトールテトラミリスレートが特に好ましい。通常のワックス類は、重合性単量体と混合する際に、粉碎したり、溶融したりして、分散させる必要があるが、多官能エステル化合物の中でもペンタエリスリトールテトラミリスレートなどは、重合性単量体に常温でも容易に溶解するので、重合性単量体組成物の調整が簡単であり、しかも諸特性に優れた重合トナーを与えることができる。離型剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部、より好ましくは2~15重量部の割合で使用される。離型剤の使用量が少なすぎると、低温定着性を十分に改善することができず、多すぎると、耐ブロッキング性が低下する。

【0047】(着色剤)着色剤としては、例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート等の染料類；コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄化、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。これら以外にも、下記の如き各種着色剤が挙げられる。磁性カラー用着色剤としては、例えば、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が挙げられる。

【0048】顔料としては、例えば、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ネフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT R、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ビグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0049】フルカラートナー用マゼンタ着色顔料とし

ては、例えば、C. I. ビグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、及び209；C. I. ビグメントバイオレット19；C. I. バットレット1、2、10、13、15、23、29、及び35；等が挙げられる。

【0050】マゼンタ染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、及び121；C. I. ディスパーズレッド9；C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、及び27；C. I. ディスパーズバイオレット1；などの油溶性染料が挙げられる。また、マゼンタ染料としては、例えば、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、及び40；C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、及び28；などの塩基性染料等が挙げられる。

【0051】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、例えば、C. I. ビグメントブルー2、3、15、16、及び17；C. I. バットブルー6；C. I. アシッドブルー45；及びフタロシアニン骨格にフタロイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料；等が挙げられる。フルカラートナー用イエロー着色顔料としては、例えば、C. I. ビグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、138、及び180；C. I. バットイエロー1、3、及び20；等が挙げられる。これらの着色剤のうち、染料類は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で用いられる。磁性粒子は、重合性単量体100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~50重量部の割合で用いられる。

【0052】(滑剤・分散助剤)着色剤の均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸、各種ワックス類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系の各種滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~1/1程度程度の割合で使用される。離型剤と滑剤が同種の場合は、特に滑剤を添加する必要はない。

【0053】(帯電制御剤)本発明では、重合トナーの

帯電性を制御するために、必要に応じて、帯電制御剤を使用することができる。帯電制御剤としては、一般的に用いられる正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤の具体例としては、例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロンブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンN-01（オリエント化学社製）、コピーブルー-PR（ヘキスト社製）等の帯電制御剤を挙げることができる。帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部の割合で使用される。

【0054】（油溶性重合開始剤）油溶性重合開始剤の具体例について、10時間半減期温度（カッコ内に示す）と共に例示すると、イソブチルパーオキシド（33℃）、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド（53℃）、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド（59℃）等のジアシルパーオキシド系；ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（41℃）、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート（40℃）、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート（41℃）、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート（43℃）、ジ（2-エチルエチルパーオキシ）ジカーボネート（44℃）、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート（46℃）、ジ（3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ）ジカーボネート（47℃）等のパーオキシジカーボネート類；（ α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン（36℃）、クミルパーオキシネオデカノエート（37℃）、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート（41℃）、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート（41℃）、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート（45℃）、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート（46℃）、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート（53℃）、*t*-ブチルパーオキシビバレート（53℃）、*t*-ブチルパーオキシビバレート（55℃）等のパーオキシエステル類；などが挙げられる。

【0055】また、油溶性重合開始剤としては、2,2-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）（30℃）、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（51℃）等のアゾ化合物類が挙げられる。これらの油溶性重合開始剤の中でも、10時間半減期の温度が60℃以下のものが好ましく、40~60℃のものがより好ましく、45~55℃のものが特に好ましい。また、油溶性重合開始剤の中でも、パーオキ

シエステル類は、臭気が少ないこと、着色剤の存在下でも反応の失活が少ないことから好適である。油溶性開始剤の使用量は、水系媒体基準で、通常、0.001~3重量%である。油溶性開始剤の使用量が少なすぎると、重合速度が遅くなり、多すぎると、分子量が低くなるので好ましくない。

【0056】（レドックス開始剤）レドックス開始剤は、酸化剤と還元剤との反応によりラジカルを促進的に発生する開始剤系である。本発明では、後段重合工程において、反応系に、レドックス開始剤に用いられる還元剤を添加して、重合反応を継続する。本発明で使用するレドックス開始剤用還元剤としては、例えば、 Fe^{2+} 塩（例えば、硫酸第一鉄）、 Cu^{+} 塩、 Cr^{2+} 塩、 V^{2+} 塩、 Ti^{3+} 塩、亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム）、アンモニア、アミン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルコールなどがある。還元剤としては、前記の他に、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{COCH}(\text{OH})-$ などの基を含む有機化合物（例えば、ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート）などが用いられる。また、第一鉄イオンなどの金属イオンを還元剤として使用する場合、キレート剤を用いて錯体とするのが好ましい。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩があり、錯体の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウムが挙げられる。レドックス開始剤用還元剤の使用量は、水系媒体基準で、通常0.001~3重量%である。レドックス開始剤用還元剤の使用量が少なすぎると、重合速度が遅くなり、多すぎると、分子量が低くなるので好ましくない。

【0057】（分散安定剤）懸濁重合は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に行う。具体的には、重合性単量体（ビニル系単量体）、離型剤、着色剤、必要に応じて選択されるマクロモノマー、架橋性単量体、その他の添加剤を混合し、ボールミル等により均一に分散させて混合液（重合性単量体組成物）を調製し、次いで、この混合液を分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散して微小な液滴に造粒した後、前段重合工程では、油溶性重合開始剤の存在下に、後段重合工程では、レドックス開始剤用還元剤も存在させて、懸濁重合を行う。前記の混合液中に予め油溶性重合開始剤を含有させてもよいが、油溶性重合開始剤を含まない混合液を水系分散媒体中に投入した後であって、微小な液滴に造粒する前に、攪拌しながら油溶性重合開始剤を投入して、水系分散媒体中で混合液中に含有させ、その後、高剪断力を有する混合装置を用いて微小な液滴に造粒することが好ましい。

【0058】本発明で好適に用いられる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドである。難水溶性金属化合物としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マ

グネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性金属水酸化物のコロイドは、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので、好適である。

【0059】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中での反応により生成する難水溶性金属水酸化物のコロイドが好ましい。難水溶性金属水酸化物のコロイドは、水系分散液として使用される。本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布 D_{50} （個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、かつ、 D_{90} （個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合反応系の安定性が崩れ、重合トナーの保存性も低下する。

【0060】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部の割合で使用する。分散安定剤の使用割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、分散安定剤の使用割合が多すぎると、重合安定性の効果が飽和し、経済的でないことに加えて、水系分散媒体の粘度が上がりすぎて、重合性単量体組成物の微小な液滴を形成することが困難となる。本発明においては、分散安定剤として、必要に応じて、水溶性高分子を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、重合トナーの帯電特性の環境依存性が大きくなりえない範囲で、重合を安定に行うために使用することができる。

【0061】（シェル）本発明において、コア・シェル型の重合トナーは、コア粒子となる着色重合体（a）の存在下に、シェル用重合性単量体を重合して得ることができる。コア粒子となる着色重合体（a）は、本願の第一発明の製造方法により得られる重合体粒子である。本発明において用いるシェル用重合性単量体は、コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るものである。シェル用重合性単量体により得られる重合体とコア粒子を構成する重合体成分の T_g の高低は、相対的なものである。

【0062】シェル用重合性単量体として、例えば、スチレン、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が 80°C を超える重合体を形成する重合性単量体を、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用するこ

とができる。コア粒子の重合体成分のガラス転移温度が 80°C よりもはるかに低い場合には、シェル用重合性単量体は、 80°C 以下の重合体を形成するものであってもよい。シェル用重合性単量体からなる重合体のガラス転移温度が、少なくともコア粒子の重合体成分のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用重合性単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存性を向上させるために、通常 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 115^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80\sim 110^\circ\text{C}$ である。シェル用重合性単量体からなる重合体のガラス転移温度が低すぎると、そのガラス転移温度がコア粒子の重合体成分のガラス転移温度より高いものであっても、重合トナーの保存性が低下することがある。なお、コア粒子の重合体成分のガラス転移温度は、多くの場合、コア用重合性単量体から形成される重合体の計算 T_g によって表すことができる。ここで、コア用重合性単量体とは、前述のコア粒子となる着色重合体（a）を形成する際に用いた重合性単量体である。

【0063】コア用重合性単量体からなる重合体と、シェル用重合性単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常 10°C 以上、好ましくは 20°C 以上、より好ましくは 30°C 以上である。シェル用重合性単量体は、コア粒子の存在下に重合する際に、水系分散媒体中で、コア粒子の数平均粒子径よりも小さい液滴とすることが好ましい。シェル用重合性単量体の液滴の粒径が大きくなると、コア・シェル型構造の重合トナーの保存性が低下する傾向を示す。シェル用重合性単量体を小さな液滴とするには、シェル用重合性単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて微分散処理を行う。このようにして得られた水分散液を、コア粒子の存在する反応系へ添加することが好ましい。

【0064】シェル用重合性単量体は、 20°C の水に対する溶解度により特に限定されないが、水に対する溶解度の高い単量体、具体的には、 20°C の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体は、コア粒子表面に速やかに移行しやすくなるので、保存性のよい重合トナーを得やすい。一方、シェル用重合性単量体として、 20°C の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を用いた場合は、コア粒子表面への移行が遅くなるので、単量体を微小な液滴にしてから反応系に添加して重合することが好ましい。 20°C の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を用いた場合でも、 20°C の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒を反応系に加えることにより、シェル用重合性単量体がコア粒子表面に素早く移行するようになり、保存性のよい重合体粒子が得やすくなる。

【0065】 20°C の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用重合性単量体としては、スチレン、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。 20°C の水に対

する溶解度が0.1重量%以上の単量体としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；4-ビニルピリジン等の含窒素ビニル化合物；酢酸ビニル、アクロレインなどが挙げられる。20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体を用いた場合に好適に使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル；ジメチルホルムアルデヒド等のアミドなどを挙げることができる。

【0066】有機溶媒は、分散媒体(水と有機溶媒との合計量)に対するシェル用重合性単量体の溶解度が0.1重量%以上となる量比で添加する。具体的な有機溶媒の添加量は、有機溶媒の種類やシェル用重合性単量体の種類及び量により異なるが、水系分散媒体100重量部に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは0.1~40重量部、より好ましくは0.1~30重量部である。有機溶媒とシェル用重合性単量体とを反応系に添加する順序は、特に限定されないが、コア粒子へのシェル用重合性単量体の移行を促進し、保存性のよい重合トナーを得やすくするために、有機溶媒を先に添加し、その後シェル用重合性単量体を添加するのが好ましい。

【0067】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体と0.1重量%以上の単量体とを併用する場合には、先ず20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体を添加して重合し、次いで、有機溶媒を添加した後、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を添加し重合することが好ましい。この添加方法によれば、重合トナーの定着温度を調製するために、コア粒子の存在下に重合する単量体から得られる重合体のT_gや、単量体の添加量を適宜制御することができる。シェル用重合性単量体は、帯電制御剤を混合して使用することが好ましい。シェル中に帯電制御剤を含有させると、重合トナーの帯電性を向上させることができる。帯電制御剤としては、前記の如き各種の正帯電または負帯電の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

【0068】シェル用重合性単量体をコア粒子の存在下に重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して、継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して、段階的に重合する方法などを挙げることが

できる。シェル用重合性単量体は、反応系中に一括して添加するか、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは継続的に添加することができる。シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することが、コア・シェル型の重合体粒子を得やすくするために好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に、水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体層(シェル)を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0069】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロパミド等のアゾ系開始剤；クメンヒドロパーオキサイド等の過酸化物と還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の使用量は、水系媒体基準で、通常、0.001~1重量%である。本発明のコア・シェル型構造の重合トナーにおいて、コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比率は、通常、40/60~99.9/0.1、好ましくは60/40~99.5/0.5、より好ましくは80/20~99/1である。シェル用単量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、逆に、過大であると、定着温度の低減効果が小さくなる。

【0070】(重合トナー)本発明の重合トナーは、体積平均粒子径(d_v)が、通常2~20μm、好ましくは3~15μmで、粒径分布体すなわち積平均粒径(d_v)と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)が、通常1.7以下、好ましくは1.6以下、より好ましくは1.5以下の粒径分布がシャープな球形の微粒子である。本発明のコア・シェル型構造の重合トナーにおいて、シェルの平均厚みは、通常0.001~1.0μm、好ましくは0.005~0.5μmである。シェルの厚みが大きくなりすぎると、低温での定着性が低下し、小さくなりすぎると、保存性が低下する。重合トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ、及びシェルの厚みを直接測ることにより得ることができる。電子顕微鏡でコア粒子の粒径とシェルの厚みを明瞭に観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径を測定し、その測定値とシェルを形成する重合性単量体の使用量とから算定することができる。

【0071】本発明の重合トナーは、トルエン不溶解分が、通常、50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。トルエン不溶解分が多くなると、定着性が低下する傾向を示す。ト

ルエン不溶解分とは、重合トナーを形成する重合体成分を80メッシュの金網籠に入れ、24時間室温下でトルエンに浸漬した後、籠に残存する固形物を減圧乾燥器で乾燥させ、乾燥後の重量を測定し、重合体成分に対する重量%で表したものである。本発明の重合トナーは、その長径 r_l と短径 r_s との比(r_l/r_s)が、通常1.00~1.25、好ましくは1.00~1.20、より好ましくは1.00~1.15である。この比が大きくなりすぎると、流動性及び画像の解像度が低下し、また、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを収めたときに、トナー同士の摩擦が大きくなるので、外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する傾向を示す。

【0072】(現像剤)本発明の重合トナーは、通常、流動化剤や研磨剤などの外添剤と組み合わせて現像剤とされる。外添剤を重合トナーに添加・混合すると、外添剤は、重合トナーの表面に付着する。外添剤は、重合トナーの流動性を高めたり、あるいは研磨作用により感光体上などへのトナーフィルムの形成を抑制する作用を行う。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が代表的なものである。無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子や、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

【0073】これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、重合トナー100重量部に対して、通常、0.1~6重量部である。外添剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。複数の外添剤を組み合わせて用いる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせることが好ましい。より具体的には、平均粒子径5~20nm、好ましくは7~18nmの小粒子(好適には無機酸化物粒子)と、平均粒子径20nm超過2μm以下、好ましくは30nm~1μmの大粒子(好適には無機酸化物粒子)とを組み合わせ使用することが好ましい。外添剤の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で観察し、無作為に100個を選び、粒子径を測定した値の平均値である。

【0074】これら2種の外添剤の配合量は、重合トナー粒子100重量部に対して、平均粒子径5~20nmの小粒子が、通常0.1~3重量部、好ましくは0.2

~2重量部で、平均粒子径20nm超過2μm以下の大粒子が、通常0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。平均粒子径5~20nmの小粒子と平均粒子径20nm超過2μm以下の大粒子との重量比は、通常、1:5~5:1の範囲、好ましくは3:10~10:3の範囲である。これらの粒子を併用することにより、流動性と研磨性のバランスに優れた現像剤を得ることができる。重合トナーへの外添剤の付着は、通常、外添剤と重合トナーをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌することにより行う。本発明の重合トナーを用いると、定着温度を80~150℃、好ましくは80~130℃の低い温度に低減することができ、しかも保存中に凝集せず、保存性に優れている。

【0075】(画像形成装置)本発明の重合トナーが適用される画像形成装置は、感光体(感光ドラム)、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナー(現像剤)を収容する手段、トナーを供給して感光体表面の静電潜像を現像し、トナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段とを有するものである。図1に、このような画像形成装置の具体例を示す。図1に示すように、画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は、導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。

【0076】感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール2、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置3、現像手段としての現像ロール4、転写手段としての転写ロール10、及び必要に応じてクリーニング装置(図示せず)などが配置されている。帯電ロール2は、感光ドラム1の表面をプラスまたはマイナスに様に帯電させるためのものである。帯電ロール2に電圧を印加して、かつ、帯電ロール2を感光ドラム1の表面に接触させることにより、感光ドラム1の表面を帯電させている。帯電ロール2は、コロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。

【0077】レーザー光照射装置3は、画像信号に対応した光を感光ドラム1の表面に照射し、一様に帯電された感光ドラム1の表面に所定のパターンで光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する(反転現像の場合)か、あるいは光が照射されない部分に静電潜像を形成する(正規現像の場合)ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。現像ロール4は、感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させるためのものであり、反転現像においては、光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ロール4と感光ドラム1と

の間にバイアス電圧が印加される。

【0078】トナー7が収容されるケーシング9内には、現像ロール4と供給ロール6とが設けられている。現像ロール4は、感光ドラム1に一部接触するように近接して配置され、感光ドラム1と反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール6は、現像ロール4に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロール4の外周にトナーを供給するようになっている。ケーシング9内には、トナーを攪拌するための攪拌手段(攪拌翼)8が装着されている。現像ロール4の周囲において、供給ロール6との接触点から感光ドラム1との接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード5が配置してある。このブレード5は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、通常、 $|200V| \sim |600V|$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード5の電気抵抗率は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0079】画像形成装置のケーシング9には、本発明の重合トナー7が収容されている。重合トナー7は、流動化剤などの添加剤を付着したものであってもよい。本発明の重合トナーは、コア・シェル型構造を有しており、表面層のシェルがガラス転移温度の比較的高い重合体で形成されているものであるから、表面の粘着性が低く、ケーシング9内に保存中に凝集することが抑制されている。また、本発明の重合トナーは、粒径分布が比較的シャープであるので、現像ロール4上にトナー層を形成したときに、層厚規制手段5によって実質的に単層にすることができ、それによって、画像の再現性が良好となる。

【0080】転写ロール10は、現像ロール4により形成された感光ドラム1表面のトナー像を転写材11上に転写するためのものである。転写材11としては、紙、OHPシートのような樹脂シートが挙げられる。転写手段としては、転写ロール10以外に、コロナ放電装置や転写ベルトなどを挙げることができる。転写材11上に転写されたトナー像は、定着手段によって、転写材上に固定される。定着手段は、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。より具体的に、定着手段は、通常、加熱ロール(定着ロール)12と加圧ロール13との組み合わせ

算出式：

$$a = [150 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) }] / 4 \text{ g} \times 100 \quad \textcircled{1}$$

$$b = [75 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) }] / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.6 \quad \textcircled{2}$$

$$c = [45 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) }] / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.2 \quad \textcircled{3}$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c) \quad \textcircled{4}$$

【0085】(2) 保存性

現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈める。一定時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内

から構成されている。トナー像が転写された転写材11を加熱ロール12と加圧ロール13との間に通して、トナーを溶融させ、同時に転写材11上に圧着して固定する。

【0081】この画像形成装置においては、本発明の重合トナーを用いるので、加熱手段による加熱温度が低くてもトナーが容易に溶融し、圧着手段で軽く押し付けると、トナーが平滑な状態になって転写材表面に固定されるので、高速での印刷または複写が可能である。また、カラートナーを用いた場合、混色が容易である。さらに、OHPシート上に定着されたトナー像は、OHP透過性に優れている。クリーニング装置は、感光ドラム1の表面に残留した転写残りトナーを清掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなどで構成される。クリーニング装置は、現像ロール4により、現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。

【0082】(画像形成方法) 本発明の重合トナーを用いた画像形成方法においては、静電潜像が形成された感光体表面にトナーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写材に転写する工程を含む画像形成方法において、トナーとして本発明の重合トナーを使用する。

【0083】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0084】現像剤(トナー)特性の評価方法は、次のとおりである。

(1) 流動性

目開きが各々150 μm 、75 μm 及び45 μm の3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製、商品名「RESTAT」)を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を下記の式①、②及び③に入れて、a、b及びcの値を算出する。次に、これらa、b及びcの値を式④に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。

での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定器を用いて、振動強度4.5の条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に

入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量の割合（重量％）を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0086】（3）定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（4枚機）の定着ロールの温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。画像濃度は、マクベス社製の反射濃度計を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%の定着ロール温度を現像剤の定着温度と評価した。

【0087】（4）環境依存性

前述の改造プリンターを用いて、35℃×80RH%（H/H）及び10℃×20RH%（L/L）の各環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス社製）で測定した印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色社製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の環境依存性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10,000以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000以上、10,000未満、

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000未満。

【0088】（5）耐久性

前述の改造プリンターで、23℃×50RH%の室温環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス社製）で測定した印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色社製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の耐久性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10,000以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000以上、10,000未満、

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000未

満。

【0089】（6）粒径

重合体粒子の体積平均粒径（dv）、及び粒径分布すなわち体積平均粒径と個数平均粒径（dp）との比（dv/dp）は、マルチサイザー（コールター社製）により測定した。マルチサイザーによる測定は、アパーチャー径=50μm、媒体=イソトンII、濃度=10%、測定粒子個数=50,000個の条件で行った。

【0090】（7）シェルの厚み

本実施例では、シェル厚みを、以下の式を用いて算出した。

$$\text{シェル厚み}(\mu\text{m}) = dr(1 + s/100)^{1/3} - dr$$

ただし、drは、シェル用重合性単量体添加前のコア粒子の半径（マルチサイザーで測定し得られた体積平均粒径の1/2の径）で、sは、シェル用重合性単量体の添加部数（コア用重合性単量体100重量部に対する部数）である。

【0091】（8）体積固有抵抗

重合体粒子の体積固有抵抗は、誘電体損測定器（安藤電気社製、商品名「TRS-10型」）を用い、温度=30℃、周波数=1kHzの条件で測定した。

【0092】〔実施例1〕

（イ）離型剤分散液の調製

スチレン90部及び離型剤（日本精蠟社製、商品名「パラフィンワックス155」、融点70℃）10部をメディア型湿式粉碎機に投入して湿式粉碎を行い、スチレン中に離型剤が均一に分散した分散液（固形分濃度10%）を調製した。この分散液中の離型剤の体積平均粒径は、D₅₀が2.8μmで、D₉₀が6.8μmであった。体積平均粒径は、スチレンに試料を加え、超音波をかけて分散させて分散液とし、次いで、スチレンを満たした測定セルに分散液を滴下し、SALD-2000J（島津製作所製）で測定した。

【0093】（ロ）重合性単量体組成物の調製

上記（イ）で調製した離型剤分散液40部（スチレン36部と離型剤4部を含む）、スチレン47部、n-ブチルアクリレート17部、カーボンブラック（三菱化学社製、品番「#25B」）7部、ジビニルベンゼン0.3部、及びトードデシルメルカプタン1.0部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機に投入して均一分散し、重合性単量体組成物を得た。この重合性単量体組成物中には、重合性単量体として、スチレンが合計で83部とn-ブチルアクリレート17部とが含まれており、その計算ガラス転移温度（T_g）は、60℃である。

【0094】（ハ）難水溶性金属水酸化物コロイド分散液の調製

イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水

50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した水酸化マグネシウムコロイドの粒径分布を、マイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）を用いて測定したところ、 D_{50} が $0.37\mu\text{m}$ で、 D_{90} が $0.81\mu\text{m}$ であった。マイクロトラック粒径分布測定器による測定は、測定レンジ=0.12~704 μm 、測定時間=30秒間、媒体=イオン交換水の条件下で行った。

【0095】(二) 着色重合体粒子の製造

上記(ハ)で調製した水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記(ロ)で調製した重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌した後、油溶性重合開始剤の α -ブチルパーオキシネオデカノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルND」）7部を添加し、TK式ホモミキサーを用いて12,000rpmの回転数で高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の微細な液滴を造粒した。この液滴の粒径は、得られた液滴をSALD-2000J（島津製作所製）で測定したところ、 D_{50} が $6.1\mu\text{m}$ であった。この重合性単量体組成物の液滴を含む水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、60℃に昇温して重合反応を開始した。重合転化率が80%になったときに、レドックス開始剤用還元剤としてソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）5部、及びエチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム0.5部を蒸留水65部に溶解した水溶液を反応器に添加した。次いで、8時間重合反応を継続した後、反応を停止し、生成した着色重合体粒子を含有するpH9.5の水分散液を得た。着色重合体粒子を取り出して測定した体積平均粒径（ d_v ）は、 $7.1\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径（ d_v ）/個数平均粒径（ d_p ）は、1.31、 r_1/r_s は、1.14であった。

【0096】(ホ) 着色重合体粒子の回収

上記(二)で得た水分散液を攪拌しながら、硫酸を加えて水分散液のpHを約5.5にして酸洗浄（25℃、10分間）を行った。次いで、滷過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。固形分を滷過分離した後、固形分を乾燥器にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色重合体粒子（重合トナー）を回収した。

【0097】(ヘ) 現像剤の調製

上記(ホ)で得た着色重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径12nmのシリカ（デグサ社製、商品名「R202」）0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤（以下、単に「トナー」ということがある）を製造した。

【0098】(ト) 特性の評価

上記(ヘ)で調製したトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿（H/H）下及び低温低湿（L/L）下のいずれにおいても、色調が良好で、画像濃度が高く、カブリの無い高画質の画像が得られた。トナーの流動性及び保存性は良好であり、しかも定着温度は130℃と低く、定着性に優れていた。結果を表1に示した。

【0099】[実施例2] 実施例1において、①重合性単量体組成物中にポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g=94^\circ\text{C}$ ）0.3部を追加し、②油溶性重合開始剤として、 α -ブチルパーオキシネオデカノエートの代わりに、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート（日本油脂社製、商品名「パーオクタND」）を用い、そして、③重合温度を60℃から55℃に変えたこと以外は、実施例1と同様に実施した。得られたトナー（非磁性一成分現像剤）を用いて画像評価を行ったところ、高温高湿（H/H）下及び低温低湿（L/L）下のいずれにおいても、色調が良好で、画像濃度が高く、カブリの無い高画質の画像が得られた。トナーの流動性及び保存性は非常に優れており、しかも定着温度は130℃と低く、定着性に優れていた。結果を表1に示した。

【0100】[比較例1] 実施例1において、重合転化率が80%になったときに、レドックス開始剤用還元剤の水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に実施した。得られたトナー（非磁性一成分現像剤）は、定着温度は120℃であったが、流動性及び保存性が悪いものであった。このトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿（H/H）下及び低温低湿（L/L）下のいずれにおいても、連続印字により、画像濃度が低下し、カブリも発生した。結果を表1に示した。

【0101】[比較例2] 実施例2において、①重合性単量体組成物の調製に際し、スチレン83部と n -ブチルアクリレート17部であった単量体組成を、スチレン80部と n -ブチルアクリレート20部（計算 $T_g=55^\circ\text{C}$ ）に変え、かつ、②重合転化率が80%になったときに、レドックス開始剤用還元剤の水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例2と同様に実施した。得られたトナー（非磁性一成分現像剤）は、定着温度は120℃であったが、流動性及び保存性が悪いものであった。このトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿（H/H）下及び低温低湿（L/L）下のいずれにおいても、連続印字により、画像濃度が低下し、カブリも発生した。結果を表1に示した。

【0102】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
重合性単量体組成物				
スチレン	83	83	83	80
n-ブチルアクリレート	17	17	17	20
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	0.3	0.3
t-ドデシルメルカプタン	1	1	1	1
カーボンブラック	7	7	7	7
パラフィンワックス	4	4	4	4
マクロモノマー	—	0.3	—	0.3
前段重合				
油溶性重合開始剤				
種類	パーブチルND	パーオクタND	パーブチルND	パーオクタND
配合量	7	7	7	7
重合転化率(%)	80	80	約100	約100
後段重合				
レドック開始剤用還元剤				
SFS	5	5	—	—
鉄キレート	0.5	0.5	—	—
重合転化率(%)	約100	約100	—	—
重合トナー				
dv(μm)	7.1	7.0	7.2	7.1
dv/dp	1.31	1.29	1.32	1.35
rl/rs	1.14	1.12	1.12	1.18
特性				
定着温度(℃)	130	130	120	120
流動性(%)	82	75	62	58
保存性(%)	3.0	4.0	68	42
体積固有抵抗(logΩ・cm)	11.4	11.3	11.2	11.2
画質の環境依存性				
(H/H)	○	○	×	×
(L/L)	○	○	△	△
画質の耐久性	○	○	×	×

【0103】(脚注)

- (1) 配合量は、重量部数である。
(2) パーブチルND：n-ブチルパーオキシネオデカノエート
(3) パーオクタND：1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート
(4) SFS：ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート
(5) 鉄キレート：エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム

表1の結果から明かなように、重合トナーの製造において、油溶性重合開始剤を用いた重合の後、レドックス開始剤用還元剤を加えて重合反応を継続することにより、定着特性、流動性、保存性に優れ、環境依存性の少ない、高画質のトナーの得られることがわかる。

【0104】[実施例3]

(i) コア粒子の調製

実施例1において、重合性単量体組成物の調製に際し、スチレン83部とn-ブチルアクリレート17部であっ

た単量体組成を、スチレン78部とn-ブチルアクリレート22部(計算Tg=50℃)に変えたこと以外は、実施例1と同様にして着色重合体粒子を含有する水分散液を得た。この工程終了時の重合転化率は、ほぼ100%であった。この工程で得られた着色重合体粒子をコア粒子として使用した。

【0105】(ii) シェルの形成

上記(i)で調製した着色重合体粒子をコア粒子として、以下の方法により、その上にシェルを形成した。メチルメタアクリレート(計算Tg=105℃)3部と水100部を超音波乳化機に投入し、微分散化処理を行ってシェル用重合性単量体の水分散液を調製した。上記(i)で調製した着色重合体粒子(コア粒子)を含有する水分散液に、シェル用重合性単量体の水分散液、及び水溶性重合開始剤の過硫酸アンモニウム1部を添加し、重合温度を60℃に保持して3時間反応を継続した後、反応を停止し、コア・シェル型構造の着色重合体粒子を含む水分散液を得た。

【0106】(iii) コア・シェル型構造の着色重合

体粒子の回収

上記(i i)で得たコア・シェル型構造の着色重合体粒子を含有する水分散液を攪拌しながら、硫酸を加えて水分散液のpHを4にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、滷過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スリラー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を繰り返して行った。固形分を滷過分離した後、固形分を乾燥器にて45℃で2昼夜乾燥を行い、コア・シェル型構造の着色重合体粒子(重合トナー)を回収した。

【0107】(i v) 現像剤の調製

上記(i i i)で得たコア・シェル型構造の着色重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径14nmのシリカ(日本アエロジル社製、商品名「R202」)0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤(トナー)を製造した。得られたトナーの体積平均粒径(dv)は、7.2μmであった。

【0108】(v) 特性の評価

上記(i v)で調製したトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿(H/H)下及び低温低湿(L/L)下のいずれにおいても、色調が良好で、画像濃度が高く、カブリの無い高画質の画像が得られた。トナーの流動性及び保存性は良好であり、しかも定着温度は120℃と低く、定着性に優れていた。結果を表2に示した。

【0109】[実施例4] 実施例2において、重合性単量体組成物の調製に際し、スチレン83部とn-ブチルアクリレート17部であった単量体組成を、スチレン78部とn-ブチルアクリレート22部(計算Tg=50℃)に変えたこと以外は、実施例1と同様にして着色重合体粒子を含有する水分散液を得た。この工程終了時の重合転化率は、ほぼ100%であった。この工程で得ら

れた着色重合体粒子をコア粒子として使用したこと以外は、実施例3と同様にして、コア・シェル型構造の着色重合体粒子(重合トナー)及び非磁性一成分現像剤(トナー)を製造した。得られたトナー(非磁性一成分現像剤)を用いて画像評価を行ったところ、高温高湿(H/H)下及び低温低湿(L/L)下のいずれにおいても、色調が良好で、画像濃度が高く、カブリの無い高画質の画像が得られた。トナーの流動性及び保存性は非常に優れており、しかも定着温度は120℃と低く、定着性に優れていた。結果を表2に示した。

【0110】[比較例3] 実施例3のコア粒子の製造工程において、重合転化率が80%になったときにレドックス開始剤用還元剤の水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例3と同様に実施した。得られたトナー(非磁性一成分現像剤)は、定着温度は110℃であったが、流動性及び保存性が悪いものであった。このトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿(H/H)下及び低温低湿(L/L)下のいずれにおいても、連続印字により、画像濃度が低下し、カブリも発生した。結果を表2に示した。

【0111】[比較例4] 実施例4のコア粒子の製造工程において、重合転化率が80%になったときにレドックス開始剤用還元剤の水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例4と同様に実施した。得られたトナー(非磁性一成分現像剤)は、定着温度は110℃であったが、流動性及び保存性が悪いものであった。このトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿(H/H)下及び低温低湿(L/L)下のいずれにおいても、連続印字により、画像濃度が低下し、カブリも発生した。結果を表2に示した。

【0112】

【表2】

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
重合性単量体組成物				
スチレン	78	78	78	78
n-ブチルアクリレート	22	22	22	22
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	0.3	0.3
t-ドデシルメルカプタン	1	1	1	1
カーボンブラック	7	7	7	7
パラフィンワックス	4	4	4	4
マクロモノマー	—	0.3	—	0.3
前段重合				
油溶性重合開始剤				
種類	パーブチルND	パーオクタND	パーブチルND	パーオクタND
配合量	7	7	7	7
重合転化率(%)	80	80	約100	約100
後段重合				
レドック開始剤用還元剤				
SFS	5	5	—	—
鉄キレート	0.5	0.5	—	—
重合転化率(%)	約100	約100	—	—
コア粒子				
dv(μm)	7.2	7.0	7.1	7.1
シェル				
メチルメタクリレート	3	3	3	3
過硫酸アンモニウム	1	1	1	1
シェル厚(μm)	0.04	0.03	0.04	0.04
dv/dp	1.28	1.26	1.36	1.41
rl/rs	1.13	1.16	1.17	1.15
特性				
定着温度($^{\circ}\text{C}$)	120	120	110	110
流動性(%)	82	84	44	62
保存性(%)	4.0	6.0	32	20
体積固有抵抗($\log \Omega \cdot \text{cm}$)	11.4	11.3	11.3	11.2
画質の環境依存性				
(H/H)	○	○	△	△
(L/L)	○	○	△	△
画質の耐久性	○	○	△	△

【0113】(脚注)

- (1) 配合量は、重量部数である。
(2) パーブチルND：t-ブチルパーオキシネオデカノエート
(3) パーオクタND：1，1，3，3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート
(4) SFS：ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート
(5) 鉄キレート：エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム

表2の結果から明かなように、重合トナーの製造において、油溶性重合開始剤を用いた重合の後、レドックス開始剤用還元剤を加えて重合反応を継続してコア粒子を調製し、さらに、シェルを形成してコア・シェル型構造とすることによって、定着特性、流動性、保存性に優れ、環境依存性の少ない、高画質のトナーの得られるこ

とがわかる。

【0114】

【発明の効果】本発明によれば、低い定着温度と均一溶解性を有し、しかも保存性に優れた重合トナーの製造方法が提供される。本発明の重合トナーを使用すると、複写や印刷の高速化、フルカラー化、省エネルギー化が可能である。また、本発明の重合トナーは、OHPシート上に印字し、定着した場合に、優れた透過性を示す。本発明の重合トナーは、かぶりや印字濃度の低下のない高画質の画像を形成することができる。本発明によれば、このように優れた諸特性を有する重合トナーを用いた画像形成方法、及び該重合トナーを収容した画像形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の重合トナーが適用される画像形成装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1：感光体ドラム

2：帯電ロール

3：レーザー光照射装置

4：現像ロール

5：ブレード（トナーの層厚規制手段）

6：トナー供給ロール

7：トナー

8：攪拌翼

9：ケーシング（トナー収容手段）

10：転写ロール

11：転写材

12：加熱ロール（定着ロール）

13：加圧ロール

【図1】

